

横向拉伸对聚丙烯微孔膜结构与性能的影响^{*}

蔡 启,雷彩红,徐睿杰,胡 冰

广东工业大学材料与能源学院,广东省功能软凝聚态物质重点实验室,广东 广州 510006

摘 要:对单向拉伸聚丙烯(PP)微孔膜的横向方向进行二次拉伸后,利用 SEM、DSC 等方法研究横向拉伸后微孔膜的微观结构和物理性能,探讨微孔膜透气性、孔径分布等性能与拉伸程度的关系.结果表明,微孔膜经过二次横向拉伸后,微孔膜的 MD 方向未出现收缩,横向强度均有所提高;DSC 曲线上低温平台区逐渐消失,结晶主熔融峰向高温方向移动.当拉伸比超过 10% 后,微孔膜的微孔分布和排列规整性变差,微孔孔径变大,片晶结构破坏严重,横向收缩明显增加.当横向拉伸为 10% 时,微孔膜有较好的微观结构,横向强度提高了 2.33 MPa,横向收缩率仅有 2.1%,孔隙率和孔径增加,透气时间缩短.

关键词:聚丙烯;微孔膜;横向拉伸

中图分类号: TB34

文献标识码: A

自 20 世纪 70 年代提出熔体拉伸方法制备微孔膜后^[1],单向拉伸制备聚丙烯微孔膜已成为目前工业生产的常用方法.该法操作简便,不需添加任何助剂,无污染,生产成本较低^[2-4].与单向拉伸微孔膜相比,依据热致相分离机理采用双向拉伸法制备的微孔膜存在热收缩率大及萃取液回收、污染环境、成本较高等问题.但是单向拉伸微孔膜也存在一些问题,如与拉伸方向垂直的横向的力学性能较差,拉伸和穿刺强度不高.为改善单向拉伸微孔膜强度偏低的问题,本文研究了微孔膜进行不同程度的二次横向拉伸对微孔膜结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

聚丙烯微孔膜(20 μ m);深圳市星源材质科技股份有限公司.

微机控制电子万能实验测试机(WDW-10C 型,带高低温箱拉力机,上海华龙测试仪器有限公司);电子扫描显微镜(SN3400,日本日立公司);差示扫

描量热仪(Q10,美国 TA 仪器公司);透气仪(4150,美国 GPI 公司);电子天平(AUY120,岛津公司).

1.2 微孔膜的横向拉伸

微孔膜的横向拉伸是在带高低温箱的拉力机上进行.烘箱温度为 135 $^{\circ}$ C,拉伸比设定为 0,10%,20%,35%,拉伸速率为 10 mm/min,拉伸结束后在 145 $^{\circ}$ C 下定型 10 min.不同横向拉伸比样品分别标记为 a,b,c,d.

1.3 分析测试

采用 PerkinElmer 7 差示扫描量热仪测试微孔膜的熔融曲线,测试条件:氮气气氛,升温速率 10 $^{\circ}$ C/min.采用日本日立公司的 SN3400 扫描电镜观察微孔膜的表观形貌,扫描电压 10 kV,测试前喷金 100 s.采用美国 GPI(Gurley Precision Instruments)公司 4150 型透气仪,按照 ASTM D726 标准测试微孔膜的透气性.利用美国 PMI(Porous Materials, Inc)公司毛细管流动分析仪,按照 ASTM D2873 标准测试微孔膜的孔径分布.将样品裁成 3 cm $\times$ 3 cm,放入烘箱(105 $^{\circ}$ C/h),通过测量长度变化,测定收缩率.用岛津(SHIMADZU)公司

收稿日期:2013-12-15

^{*} 基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51003017)

作者简介:蔡启(1989-),男,广东雷州人,硕士研究生.

AUY120 型电子天平称重后,利用厚度计算孔隙率.孔隙率计算公式为:

$$P = \left(1 - \frac{m_{\text{膜}}}{\rho_{\text{PP}} \times S \times h} \times 100\% \right), \quad (1)$$

式(1)中 P 为膜的孔隙率, $m_{\text{膜}}$ 为测试膜样品质量, ρ_{PP} 为聚丙烯密度, S 为样品表面积, h 为膜厚度.

2 结果与讨论

2.1 横向拉伸对微孔膜微观结构的影响

图 1 是不同横向拉伸比的微孔膜外观形貌图.从图 1(a)未横向拉伸的微孔膜外观形貌可看出,片晶与架桥结构完整,微孔结构较好.图 1(b)是样品横向拉伸 10% 的外观形貌,与未拉伸样品相比,其

结构变化不明显,架桥结构排列有序,孔结构变化不明显,只是局部出现在拉伸应力作用下片晶变薄现象.从图 1(c)可看出,将样品横向拉伸 20% 后,片晶结构相对凌乱,甚至有架桥消失、细孔闭合的趋势.这可能是由于在横向拉伸过程中,片晶的规整结构被破坏,一些相对较弱的架桥结构在拉力作用下消失,导致片晶贴合而出现闭孔区域.部分片晶有所倾斜,甚至有些片晶发生断裂,架桥结构仍存在.将微孔膜进一步横向拉伸至 35%,其形貌如图 1(d)所示.图 1(d)显示,微孔膜呈蛛网状.由于拉伸程度过大,片晶结构被完全破坏,被拉扯成细条状;架桥结构出现了明显倾斜,架桥的部分晶体变粗变长,孔径明显增大.由于微孔膜在垂直拉伸方向的强度较弱,横向拉伸 35% 时出现了明显的缩颈现象.

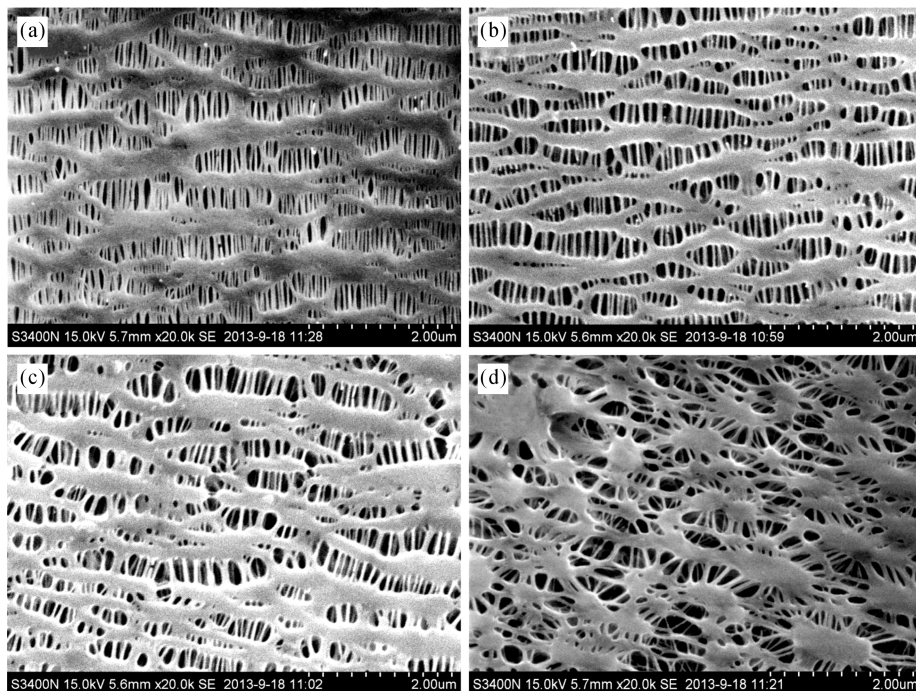


图 1 不同横向拉伸比微孔膜的 SEM 图

(a) 未横向拉伸; (b) 拉伸比 10%; (c) 拉伸比 20%; (d) 拉伸比 35%

Fig. 1 SEM images for PP microporous membrane with different transverse stretching ratios

(a) no transverse stretching; (b) stretching 10%; (c) stretching 20%; (d) stretching 35%

2.2 不同横向拉伸比微孔膜的 DSC 曲线

图 2 是不同横向拉伸比微孔膜的 DSC 曲线.未拉伸的微孔膜在主熔融峰的左侧出现了一个低温熔融突肩.这个凸肩是在热拉过程中,一些分子链被从片晶中拉出来使片晶减薄与在热定型过程中形成的

不完善结晶结构的共同作用而形成的^[5].随着横向拉伸比的增大,低温凸肩逐渐消失,主熔融峰向高温方向移动.说明随着拉伸比的增加,不完善结晶结构在拉应力作用下逐渐消失.同时,拉伸使得结晶结构更加完善,并使得主熔融峰向高温方向偏移.当拉伸比达到 35% 时,熔融温度达到 167 °C.同时,在图 1(d)可见,架桥部分晶体变粗变大,大量主片晶破碎,

出现了孔结构坍塌带来的闭孔现象,片晶大量堆叠.说明横向拉伸使架桥的部分结构进一步完善,但主片晶被拉伸而使得片晶堆叠紧密,部分区域出现了闭孔带来的片晶堆叠,进而使得熔点明显升高,这与 Lei^[6]等人在热拉伸过程中发现的现象一致.

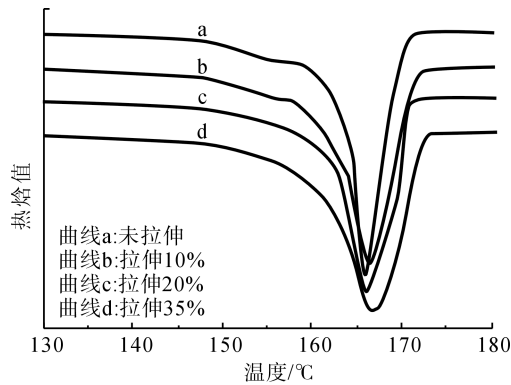


图 2 不同横向拉伸比微孔膜的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of microporous membrane with different transverse stretching ratios

2.3 横向拉伸对微孔膜性能的影响

表 1 列出了不同横向拉伸比微孔膜的性能.由表 1 可知,拉伸后微孔膜的屈服强度稍有增加,呈先增大后稍微降低的趋势,其中拉伸 10% 的屈服强度最大,相比未拉伸前提高了 2.33 MPa.将拉伸后的样品在 105 °C 下放置 1 h,测试 MD、TD 两个方向的前后变化量,发现 MD 方向经过横向拉伸后基本不发生变化,TD 方向随拉伸程度增大收缩变大.说明二次拉伸确实可以抑制单向拉伸后带来的热收缩现象,但 TD 方向出现了明显的收缩.拉伸 10% 时,TD 方向略有收缩,拉伸到 20% 和 35% 时,TD 方向的收缩明显增加.从图 1 也可看出,随着拉伸比的增加,片晶的规整性明显下降,孔的均匀性变差.

表 1 不同横向拉伸比微孔膜的性能

Table 1 Properties of microporous membrane with different transverse stretching ratios

样品	收缩率/%	屈服强度/MPa
a	MD 1.4,TD 0	11.75
b	MD 0,TD 2.1	14.08
c	MD 0,TD 4.0	13.17
d	MD 0,TD 6.7	13.35

2.4 横向拉伸对微孔膜透气性及孔径分布的影响

图 3 和表 2 是不同横向拉伸比微孔膜的孔径分

布及透气率.与未经过横向拉伸的微孔膜相比,横向拉伸后微孔膜的透气性能增加,孔径和孔隙率变大,透气时间变短.与拉伸 10% 的微孔膜相比,拉伸 20% 和 35% 的微孔膜具有高孔隙率、较大的孔径和较好的透气性,与图 1 相符,但同时也导致微孔膜的强度下降.从图 3 也可以看出,经过横向拉伸 35% 后,孔径明显变大,且分布较宽.

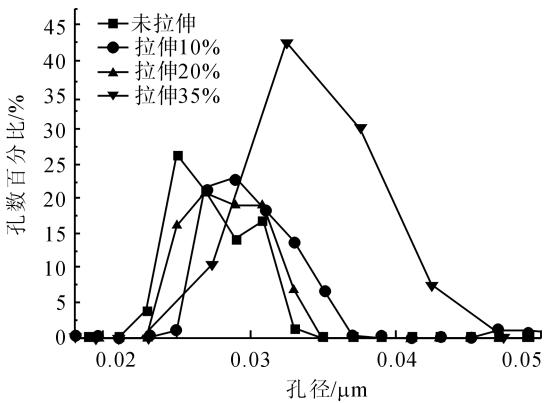


图 3 不同横向拉伸比微孔膜的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of microporous membrane with different transverse stretching ratios

表 2 不同横向拉伸比的孔径和透气性

Table 2 Mean pore diameter and gurley value of microporous membrane with different transverse stretching ratios

样品	平均孔径/nm	透气值/s · (100ml) ⁻¹	孔隙率/%
a	27.7	511	44.4
b	30.4	445	49.2
c	29.9	438	52.8
d	34.7	384	55.7

3 结 论

横向拉伸比的大小对微孔膜的结构和性能影响明显.横向拉伸后,DSC 曲线上低温平台区逐渐消失,结晶主熔融峰向高温方向移动.随着拉伸比的增大,片晶的规整性明显下降,孔的均匀性变差,微孔膜的透气性能增加,孔径和孔隙率变大.当拉伸比超过 10% 时,微孔膜的强度下降;横向拉伸 35% 后微孔膜片晶结构被完全破坏,孔径明显变大且分布较宽.在横向拉伸比为 10% 时,微孔膜的结构完整,具有较好的尺寸稳定性,同时各项性能均有所提高.

参考文献:

- [1] 汪锰,王湛,李政雄.膜材料及其制备[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 赵亮,袁晓燕.聚丙烯多孔膜的研究进展[J].材料导报,2005,19(F05):323-325.
- [3] 徐京生.锂离子电池隔膜现状及发展趋势[J].新材料产业,2011,(12):17-21.
- [4] 赵锦成,杨固长,刘效疆,等.锂离子电池隔膜的研究概述[J].材料导报,2012,26(z1):187-192.
- [5] LEI Caihong, WU Shuqiu, CAI Qi, et al. Influence of heat-setting temperature on properties of stretched polypropylene microporous membrane [J/OL]. Polymer International, Article first published online: 24 May 2013 / doi:10.1002/pi.4548.
- [6] LEI Caihong, WU Suqiu, XU Ruijie, et al. Formation of stable crystalline connecting bridges during the fabrication of polypropylene microporous membrane [J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(4): 1353-1366.

Effect of transverse stretching on structure and properties of polypropylene microporous membranes

CAI Qi, LEI Caihong, XU Ruijie, HU Bing

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, Guangzhou 510006, China

Abstract: In this paper, the microporous membrane was secondary stretched along the transverse direction. The structure and properties of microporous membrane with different transverse stretching ratios were characterized by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that after the secondary stretching, the shrinkage phenomenon along the machine direction disappeared and the transverse strength increased. With increasing the stretching ratios, the endotherm plateau on the DSC curve disappeared and the melt point shifted to high temperature. When the stretching ratio was more than 10%, the pore distribution and arrangement became worse and the lamellae structure damaged seriously. The transverse shrinkage significantly increased. Only under the transverse stretching ratio of 10%, the microporous membrane showed better structure. The transverse stress was improved by 2.33MPa and the shrinkage percent was only 2.1%. Meanwhile, the membrane had the higher porosity and pore diameter. Gurley value was reduced obviously.

Key words: polypropylene; microporous membrane; transverse stretching